

黑蒴中的单萜甙类化合物

杨仁洲* 周俊

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 自黑蒴 (*Melasma arvense* [Benth.] H.-M.) 根中分离鉴定了羟基- β -紫罗兰酮葡萄糖甙(hydroxy- β -ionone glucoside 1) 和一新的环烯醚萜甙——桃叶珊瑚甙元-1-O- β -龙胆双糖甙(aucubigenin-1-O- β -gentiobioside 2)。

关键词 黑蒴; 新环烯醚萜甙

前二报我们报告了自黑蒴 [*Melasma arvense* (Benth.) H.-M.] 根中鉴定了玉叶金花甙(mussaenoide)、桃叶珊瑚甙(aucubin)和一新的 C_{13} 萜甙——黑蒴甙(melasmoside) [1, 2]。本文报告羟基- β -紫罗兰酮葡萄糖甙(hydroxy- β -ionone glucoside 1, 略称甙A) 和一新的环烯醚萜甙——桃叶珊瑚甙元-1-O- β -龙胆双糖甙(aucubigenin-1-O- β -gentiobioside 2, 甙G) 的鉴定。

甙G和A分别自活性碳柱层析(水:乙醇=9:1和7:3—6:4)洗脱部份得到。

甙A自丙酮中得针晶(得率约0.01%), mp 215—217°C, $C_{19}H_{32}O_8$, 薄层层析 R_f 值比黑蒴甙略高, 其光谱数据表明它与黑蒴甙有着相似的结构[2]。甙A经酸水解后纸层析检查仅有葡萄糖存在。甙A经费法乙酰化可得到四乙酸酯衍生物。比较甙A和黑蒴甙(6)的 ^{13}C NMR谱(表1)可以看出前者比后者少了 C_5-OH 。我们推定甙A的结构与文献报道的hydroxy- β -ionone glucoside一致[3]。

甙G自热甲醇中重结晶为针晶(得率约为0.002%), $C_{21}H_{32}O_{14}$, mp 193—194°C, 薄层层析 R_f 值比aucubin明显偏低。甙G的IR、UV示它和aucubin一样具有 C_9 型环烯醚萜甙类化合物的特征(ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1650; λ_{max}^{MeOH} nm: 204)。比较甙G和aucubin(3)的 1H NMR谱发现, 除了在 δ 3.20—4.20 ppm范围内糖基的氢质子数目显著增加(12个)外, 甙元部份的氢质子数目、 δ 值、J值及峰形均极为相似, 差异甚微(表2), 提示甙G可能是甙元结构与aucubin相同的双糖甙。至目前为止, 已发现的桃叶珊瑚甙元的二糖甙仅有aucubigenin-1- β -isomaltoside(4, amorph, $[\alpha]_D -16.6^\circ$) [4]和10-O- β -glucosyl-aucubin(5, mp 248—250°C [d], $[\alpha]_D -122^\circ$) [5]。比较4、5和G的 1H NMR数据(表2)可看出甙G和4的结构相近, 而与5差别较大 [δ 10-Hz: δ 4.60 ppm (5); δ 4.29(2); δ 4.32(4)], 指示甙G中的两个糖以双糖形式连接在

C₁上。甙G经酸水解后纸层析检查仅有葡萄糖存在。甙G的¹³C NMR谱与aucubin(3)比较(表3)进一步证明两个葡萄糖1→6键合成双糖(C₁' δ 98.3, C₁'' δ 105.6, C₆'由δ 63.1低场位移至δ 71.3 ppm)[6], 其乙酰化衍生物的MS裂解碎片m/e:619, 618亦证明双糖存在(图3, 碎片d)。两个葡萄糖1→6键合为双糖有两种形式, 一是α式(isomaltose), 另一是β式(gentiobiose)。文献报道aucubigenin-1-O-β-gentiobioside(4)内侧糖C₆'比aucubin(3)的C₆'低场位移约5 ppm[4], 而在甙G中C₆'向低场位移达8 ppm, 因此应为1→6 β键合的龙胆双糖[6]。基于以上分析, 甙G的结构应为桃叶珊瑚甙元-1-O-β-龙胆双糖甙(aucubigenin-1-O-β-gentiobioside, 2)。

表1 羟基-β-紫罗兰酮葡萄糖甙(1a)和黑胡(6)的¹³C NMR数据
Table 1 ¹³C NMR data of hydroxy-β-ionone glucoside (1a) and malesmoside (6).

	1a	1b	6		1a	1b	6
C ₁	78.5	78.8	79.5	CH ₃	27.2	26.6	27.5
C ₂	81.41	83.1	81.9		27.2	26.3	24.5
C ₃	30.87	32.4	25.3		25.2	24.7	23.5
C ₄	17.3	17.5	24.5		22.1	21.0	22.0
C ₅	35.7	35.8	77.9	C ₁ '	96.9	94.8	97.2
C ₆	38.6	38.6	41.5	C ₂ '	74.0	71.5	74.2
C ₇	151.2	149.9	149.3	C ₃ '	77.8	73.4	76.6
C ₈	130.1	131.2	131.0	C ₄ '	70.6	68.7	70.6
C ₉	198.3	198.8	198.5	C ₅ '	76.6	71.8	75.6
				C ₆ '	61.5	62.3	61.7

注 1a, 6 溶剂DMSO, TMS内标准; 1b溶剂CDCl₃, TMS内标准。[3]

表2 化合物2、3、4和5的¹H NMR数据
Table 2 ¹H NMR data of compounds 2, 3, 4 and 5 (δ, ppm)

Compound	H ₁	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₉	H ₁₀	
2	5.32d	6.31dd	5.13dd	2.76m	4.53	5.88	3.10dd	4.29	3.20—4.20
(D ₂ O)	(5.7)	(6.2, 1.8)	(6.2, 3.8)		br.s	br.s	(5.7, 6.3)	br.s	12H
3	5.30d	6.31dd	5.12dd	2.80m	4.58	5.85	3.13dd	4.31	3.20—4.20
(D ₂ O)	(5.0)	(6.0, 1.5)	(6.0, 3.8)		br.s	br.s		br.s	6 H
4	5.26d	6.33dd	5.16dd	2.82m	4.58	5.88	3.16	4.32	
(D ₂ O)	(5.0)	(6.3, 1.7)	(6.3, 3.7)		br.s	br.s		br.s	
5	5.27d	6.35dd	5.16dd	2.80m	4.60	6.04	3.30m	4.60	
(D ₂ O)	(5.0)				m	m			

表 3 化合物 2, 3 和 4 的 ^{13}C NMR 数据
Table 3 ^{13}C NMR data of compounds 2, 3, 4 and 5

C	2	3	4	C	2	3	4
1	101.1	100.6	96.31	9	49.1	49.5	47.19
3	142.3	141.9	140.27	10	62.2	62.1	60.28
4	107.9	107.3	106.08	1'	98.3	97.8	
5	45.2	45.2	43.29	6'	71.3	63.1	66.64
6	83.3	82.3	81.37	1''	105.6	—	
7	131.4	130.5	129.71	6''	63.4	—	61.44
8	149.4	148.6	147.41				

化合物 2, 3 D_2O 为溶剂, DSS 为内标准; 化合物 4 D_2O 为溶剂 (4)。

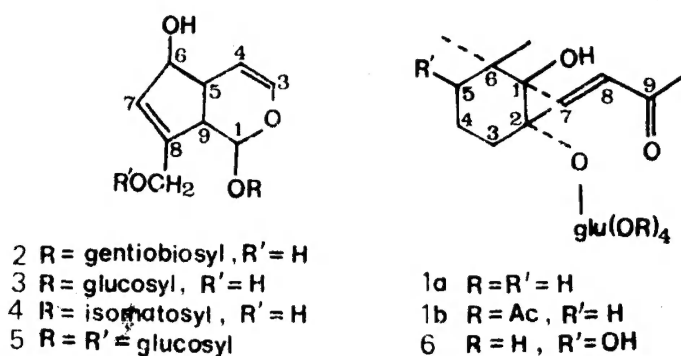


图 1

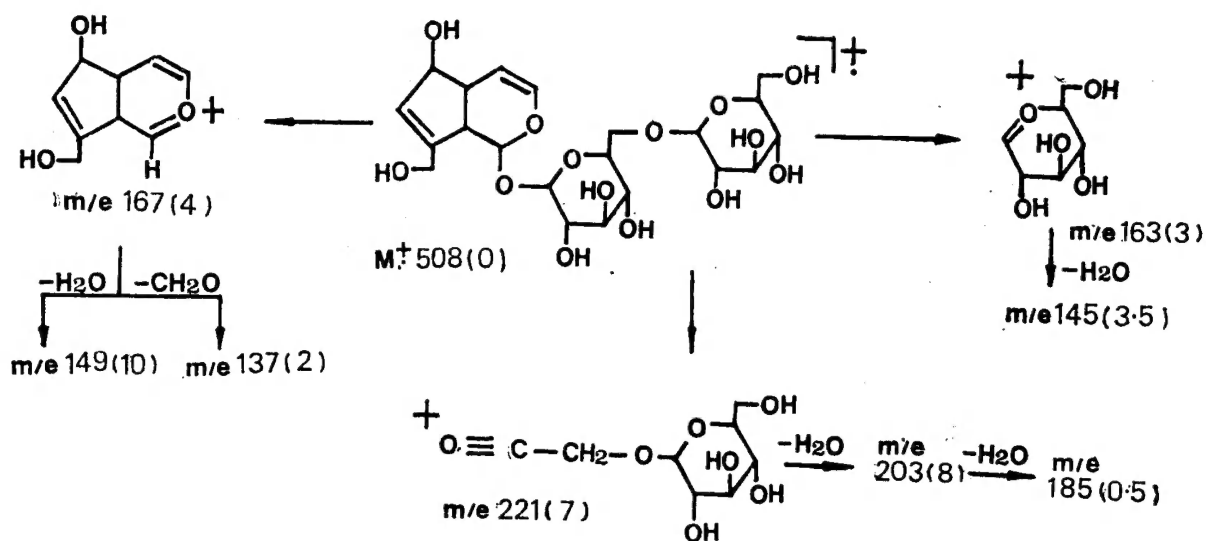


图 2 甙 G 的质谱碎片图

Fig. 2 The fragments of glucoside G.

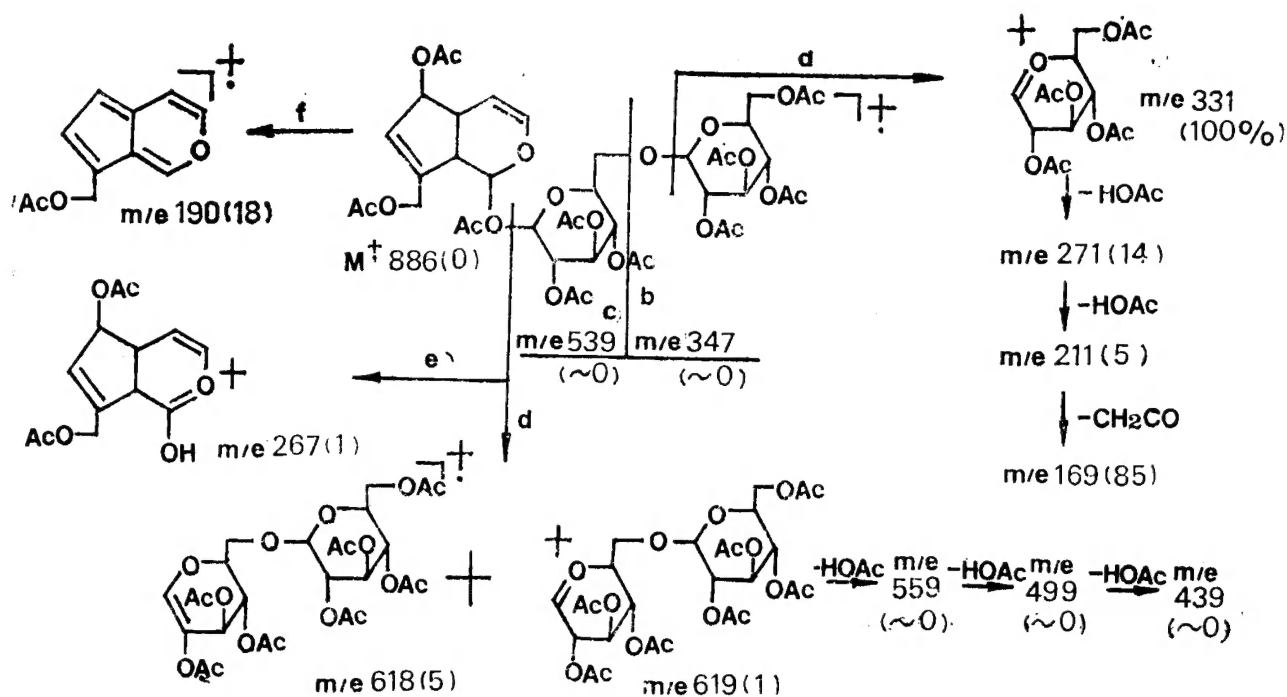


图3 貳G九乙酸酯的质谱碎片图

Fig. 3 The fragments of glucoside G nona-acetate

实 验

化合物熔点用微量熔点测定仪测定(未校正)。IR用IR-450型仪测定。 ^1H NMR谱用WH-90型仪测定。 ^{13}C NMR谱用FTWH-90型仪在22.63 MHz下测定。MS谱用Finnigan-4510型仪测定, 20eV电子轰击电离源。

1. 分离 黑蒴根的水溶部份经活性碳柱层析^[2], 自水:乙醇=9:1洗脱部份得到貳G, 自7:3—6:4洗脱部份得到貳A。

2. 貳A 无色针晶, mp 215—217°C, $\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{O}_8$ ($M^+=388$), 薄层层析〔硅胶G板, 溶剂系统: A、氯仿:丙酮:甲醇:水=30:20:15:5; B、氯仿:甲醇=4:1〕显示一点, R_f 值比黑蒴貳略高。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3540, 3250 (OH), 1679, 1650 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$), 1394, 1364 ($>\text{CMe}_2$), 990 (反式 $-\text{CH}=\text{CH}-$); ^1H NMR (D_2O , δ 值按 $\delta \text{H}_{\text{OD}}$ 4.80 ppm推算): 0.88 (3H, s), 1.22 (6H, s), 2.43 (3H, s), 4.68 (1H, d, $J=7.6$ Hz), 6.34 (1H, d, $J=16.4$ Hz), 7.53 (1H, d, $J=16.4$ Hz), 3.30—4.20 (6H, m), 1.30—2.10 (6H)。

貳A经醋酐-吡啶乙酰化得四乙酸酯衍生物, mp 185—187°C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3550, 1743, 1676, 1640, 987. ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, δ): 0.82 (3H, s), 1.10 (3H, s), 1.19 (3H, s), 2.01, 2.03, 2.04, 2.09 (各3H, s, $4 \times \text{OAc}$), 2.31 (3H, s), 4.10 (2H, m), 4.71 (1H, d, $J=7$ Hz), 6.20 (1H, d, $J=16.4$ Hz), 7.31 (1H, d, $J=16.4$ Hz)。

甙A及其四乙酸酯衍生物的 ^{13}C NMR数据见表1。

3. 甙G 无色针晶, mp 193—194°C, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$, $[\alpha]_D^{23} - 77^\circ$ (水), 薄层层析 (硅胶G板, 溶剂系统A及B) 示一点, R_f 值比aucubin明显偏低。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 204。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1640。 ^1H NMR及 ^{13}C NMR数据见表2及表3。

甙G经醋酐-吡啶乙酰化得九乙酸酯衍生物 $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{O}_{23}$, 无色结晶, mp 173—175°C。 ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, δ): 1.98, 2.05, 2.07, 2.10, 2.13 (各3H, s, $5 \times \text{OAc}$), 2.02 (12H, s, $4 \times \text{OAc}$)。

甙G及其乙酰化衍生物MS见图2及图3。

参 考 文 献

- 1 杨仁洲, 周俊, 云南植物研究 1981; 3(3):332—358
- 2 杨仁洲, 周俊, 郑启泰, J. 克拉弟. 云南植物研究 1983; 5(2):213—218
- 3 Endo Thoru, Taguchi Heihachiro, Sasaki Hiroshi, Yosioka Hiro. *Chem Pharm Bull* 1979; 27(11): 2807—2841
- 4 Bianco A, Bonini C, Guiso M, Iavarone C, Trogolo C. *Gazz Chim Ital.* 1978; 108(1—2):17—20
- 5 Esposito P, Scarpati M L. *Gazz Chim Ital* 1970; 100:836—842
- 6 Usui T, Yamaoka N, Matsuda K, Tuzimura K, Sugiyama H, Seto S. *J Chem Soc Perkin Trans* 1973; 1:2425—2432

THE MONOTERPENOIDE GLUCOSIDES FROM MELASMA ARVENSE

Yang Renzhou*, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract From the root of *Melasma arvense* (Benth.) H.-M., aucubigenin-1-O- β -gentiobioside (2), a new iridoid glucoside and hydroxy- β -ionone glucoside (1) was obtained. Their structures were established by spectroscopic analysis.

Key words *Melasma arvense*; New iridoid glucoside

* has been transferred to South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou.